

LASERSPEKTROSKOPIE UND LASERMASSENSPEKTROMETRIE  
BAND XIV

Ronald Weishäupl

**Prüfstandtaugliche Lasermassenspektrometrie von  
Abgasinhaltsstoffen an Otto- und Dieselmotoren:**

Quantitativer Spurennachweis von Stickoxiden,  
Ammoniak, Kohlenmonoxid und Aromaten



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft  
München

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugleich: Dissertation, München, Techn. Univ., 2003

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2004

ISBN 3-8316-0319-7

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Lasermassenspektrometrie</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1.1. Flugzeitmassenspektrometrie	4
2.1.2. Ionisationsmethoden	6
2.1.2.1. Elektronenstoß- Ionisation (EI)	6
2.1.2.2. Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI)	8
2.1.2.3. Zwei-Farben-REMPI	10
<b>2.2. Lasersysteme</b>	<b>11</b>
2.2.1. Feste Wellenlängen	11
2.2.1.1. Nd:YAG	11
2.2.1.2. Excimerlaser	12
2.2.2. Durchstimmbare Lasersysteme	13
2.2.2.1. OPO-Laser (Optischer Parametrischer Oszillator)	13
2.2.2.2. Farbstofflaser	15
<b>2.3. Spektroskopie und Ionisation der Zielsubstanzen</b>	<b>16</b>
2.3.1. Spektroskopie mit dem OPO-TypII-Lasersystem	16
2.3.1.1. Stickstoffmonoxid NO	17
2.3.1.2. Stickstoffdioxid NO <sub>2</sub>	21
2.3.1.3. Ammoniak NH <sub>3</sub>	25
2.3.1.4. Distickstoffoxid N <sub>2</sub> O	27
2.3.2. Spektroskopie mit dem Farbstofflaser	29
2.3.2.1. NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub>	29
2.3.2.2. Andere relevante Abgaskomponenten	38
2.3.3. Ionisation mit festen Wellenlängen	47
2.3.3.1. Ionisation mit dem ArF-Excimerlaser (193 nm)	47
2.3.3.2. Ionisation mit dem F <sub>2</sub> -Excimerlaser (157 nm)	52
2.3.3.3. Ionisation mit 266 nm	53

---

<b>3. TurboToF als mobiles Massenspektrometer am Prüfstand</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Eigenschaften von TurboToF</b>	<b>55</b>
3.1.1. Aufbau	55
3.1.2. Lasersystem	58
3.1.3. Flugzeitmassenspektrometer	59
3.1.4. Entnahme- und Einlasssysteme	60
3.1.4.1. Standardentnahme	61
3.1.4.2. Diesalentnahmesystem	62
3.1.4.3. In-Zylinder-Entnahme	63
<b>3.2. Quantifizierung und Kalibration</b>	<b>64</b>
3.2.1. Ionenquellendruck	64
3.2.2. Laserpulsenergie	66
3.2.3. Quantifizierungskonzept	68
<b>4. Die motorische Verbrennung, Bildung diverser Abgasbestandteile     und katalytische Abgasnachbehandlung</b>	<b>72</b>
<b>4.1. Grundlagen der Verbrennung</b>	<b>72</b>
4.1.1. Brennstoffe	72
4.1.1.1. Otto-Kraftstoff (OK)	74
4.1.1.2. Diesel-Kraftstoff (DK)	76
4.1.2. Verbrennung: Oxidation von Kohlenwasserstoffen	77
4.1.3. Ottomotorische Verbrennung	79
4.1.3.1. Gemischbildung	79
4.1.3.2. Zündung	79
4.1.4. Dieselmotorische Verbrennung	80
<b>4.2. Die Bildung verschiedener Komponenten bei der Verbrennung</b>	<b>80</b>
4.2.1. Abgaszusammensetzungen	80
4.2.2. Entstehung von CO, HC, NO <sub>x</sub> und Partikeln	82
4.2.3. Gesetzliche Hintergründe	85
4.2.4. Umweltrelevanz motorischer Abgase	87

---

<b>4.3. Katalytische Abgasnachbehandlung</b>	<b>90</b>
4.3.1. Katalysatoraufbau	91
4.3.2. Abgasnachbehandlung beim Otto-Motor	92
4.3.2.1. <i>Drei-Wege-Katalysator</i>	92
4.3.2.2. <i>NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren</i>	94
4.3.3. Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor	94
4.3.4. Deaktivierung von Katalysatoren	95
<b>5. Messtechniken in der Verbrennungsanalytik</b>	<b>96</b>
5.1. Chemolumineszenzdetektor (CLD)	97
5.2. Nicht-dispersiver IR-Detektor (ND-IR)	98
5.3. Flammenionisationsdetektor (FID)	99
5.4. Chemische Ionisations- Massenspektrometer	100
5.5. FT-IR-Spektrometer	101
5.6. Zukunft der Messtechniken	102
<b>6. Untersuchung Emissionen Otto-Motor</b>	<b>103</b>
6.1. Aufbau und Entnahmestellen	103
6.2. Motorprüfstand und Messprogramm	104
6.3. Rohabgasemissionen am Otto-Motor	106
6.4. Emissionsmessungen nach dem Vorkatalysator	112
6.5. Emissionsmessungen nach dem Hauptkatalysator	117
6.6. Zusammenfassung Emissionen Otto-Motor	125
<b>7. Katalytische Konvertierung am Drei-Wege-Katalysator</b>	<b>127</b>
7.1. T- $\lambda$ -Kennfelder (stationärer Motorbetrieb)	127
7.1.1. Stickstoffmonoxid	129
7.1.2. Kohlenmonoxid	132
7.1.3. Benzol	136
7.1.4. Ammoniak	139
7.2. Konvertierung in Abhängigkeit von Drehzahl, Last und $\lambda$ (dynamisch)	141
7.3. Zusammenfassung der Konvertierung am Drei-Wege-Kat	144

---

<b>8. Untersuchung Emissionen Diesel</b>	<b>145</b>
8.1. Probenahme und Messprozedur	145
8.2. Rohabgasemissionen des Dieselmotors	146
8.3. Emissionen nach dem Vorkat	150
8.4. Emissionsverhalten nach dem Hauptkat	153
8.5. Zusammenfassung	155
<b>9. Vergleich konventioneller Messmethoden mit LAMS</b>	<b>158</b>
9.1. Vergleich von Twin-MS (CIMS) mit Mexa 9100	159
9.2. Vergleich LAMS mit dem ND-IR-Detektor	160
9.3. Vergleich LAMS mit dem FID	162
9.4. Vergleich LAMS mit dem CLD	164
9.5. Zusammenfassung der vergleichenden Messungen	168
<b>10. In-Zylinder-Messungen</b>	<b>169</b>
10.1. Aufbau und Entnahmestellen	170
10.2. Aufnahmeverfahren	171
10.3. Messergebnisse	173
10.4. Zusammenfassung	183
<b>11. Zusammenfassung</b>	<b>184</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>188</b>
<b>Anhang</b>	<b>193</b>

## 1. Einleitung

Globale Umweltprobleme wie Treibhauseffekt, Smog-Bildung oder saurer Regen beschäftigen heutzutage die Wissenschaftler und Politiker. Auswirkungen davon sind die mittlere Temperaturerhöhung der Erde (Abschmelzen von Gletschern, unweatherartige Regenfälle), gesundheitliche Beeinträchtigungen der Bevölkerung und das großflächige Waldsterben.

Die bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehenden Emissionen tragen die Hauptverantwortung dafür. Deshalb gibt es seit einigen Jahren Klimakonferenzen, bei denen sich die Industrieländer, die den größten Beitrag an Treibhausgasen liefern, verpflichten, ihre Emissionen drastisch zu senken („Kyoto-Protokoll“).

Der Straßenverkehr spielt eine entscheidende Rolle bei dem Ausstoß umweltrelevanter Stoffe und trägt zur Hälfte der Kohlenmonoxid- und Stickstoffmonoxid- Emissionen und zu etwa 40 % der Kohlenwasserstoff-Emissionen in Deutschland bei [GIE2000]. Aus diesem Grund entstanden in den siebziger Jahren gesetzliche Abgasnormen für die Komponenten Kohlenmonoxid (CO) und Summenwerte für die Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und Kohlenwasserstoffe (THC). Sukzessive Verschärfung der Abgasgrenzwerte führte zu einem permanenten Rückgang dieser Emissionen im Automobilssektor. Im Jahr 2005 werden die Grenzwerte auf ca. 3% des Einführungsniveaus (PKW) gefallen sein. Erst der Einsatz von katalytischen Konvertern in den achtziger Jahren machte es möglich, immer strengere Abgasnormen auch einhalten zu können.

Im Zuge dessen entwickelten sich Standardmessmethoden, die für den Nachweis der limitierten Abgasinhaltsstoffe geeignet sind. Diese erfüllen die bisher vorgeschriebenen Zertifizierungsprozeduren gänzlich. Doch neueste Erkenntnisse belegen, dass über 90 % jener Emissionen in der Kaltstartphase bzw. bei instationären Motorbedingungen (Lastwechsel) entstehen. Zur zeitlich hochauflösenden Konzentrationsmessung sind Messtechniken erforderlich, die Aufklärung zur Entstehung von Verbrennungsprodukten liefern können.

Die Lasermassenspektrometrie (LAMS) hat schon in früheren Arbeiten [NAG1997] gezeigt, dass sie ein wertvolles Instrument zur dynamischen, selektiven und quantitativen Komponentenbestimmung der komplexen Abgasmatrix ist.

---

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts, einer Kooperation von Automobilindustrie (BMW), Messgerätehersteller (Bruker-Daltonik) und der Hochschule (TU München), soll ein, basierend auf der LAMS, bereits bestehendes, mobiles und prüfstandtaugliches Messgerät (TurboTof) so modifiziert werden, dass der simultane Online-Nachweis der Stickoxide NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und Ammoniak möglich ist. Dabei sollen sowohl Otto- als auch Dieselmotoremissionen an unterschiedlichen Punkten des Abgasreinigungssystems untersucht werden. Bei den Motoren handelt es sich um ältere Modelle, die dem neuesten Stand der Technik nicht mehr entsprechen. Die Entstehung verschiedener Abgaskomponenten bzw. Restgasanteile sollten mit Hilfe von In-Zylinder-Messungen studiert werden.